

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-176130

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/16

(21)Application number : 09-113957

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 01.05.1997

(72)Inventor : IDOKAWA HIROYUKI
OGIWARA YASUAKI
IWASA ATSUSHI
SAKURAI KIYOKAZU

(30)Priority

Priority number : 08158455
08273337Priority date : 19.06.1996
16.10.1996

Priority country : JP

JP

(54) WATER-BASE INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base ink composition which can give characters and drawn lines not undergoing blurring or erasing when wetted with sweat, having light resistance high enough to prevent characters or drawn lines from being denatured stably for a long time against precipitation by using a fluid obtained by emulsionpolymerizing a vinyl monomer containing a dissolved hydrophobic dye.

SOLUTION: This composition contains an aqueous microparticulate colored resin dispersion prepared by emulsion-polymerizing a vinyl monomer containing a dissolved hydrophobic dye in the presence of a polymerizable surfactant. It comprises 3-30wt.% (in terms of the solid component of the resin), based on the total weight of the composition, aqueous microparticulate colored resin dispersion, 10-80wt.% water-soluble organic solvent and 30-90wt.% water. It is desirable that the particle diameter of the colored resin microparticles is 0.5µm or smaller. It can be effectively used in an ink jet recorder or a writing utensil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-176130

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int. Cl. ⁶
C09D 11/00
11/16

識別記号

F I
C09D 11/00
11/16

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全7頁)

(21) 出願番号 特願平9-113957
(22) 出願日 平成9年(1997) 5月1日
(31) 優先権主張番号 特願平8-158455
(32) 優先日 平8(1996) 6月19日
(33) 優先権主張国 日本(J P)
(31) 優先権主張番号 特願平8-273337
(32) 優先日 平8(1996) 10月16日
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005957
三菱鉛筆株式会社
東京都品川区東大井5丁目23番37号
(72) 発明者 井戸川 浩幸
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社研究開発センター内
(72) 発明者 荻原 康明
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社研究開発センター内
(72) 発明者 岩佐 敦
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社研究開発センター内
(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 インキジェット記録装置用および筆記具用インキとして十分な濃度を有し、かつ、水や汗によって記録画像・筆記文字等が滲んだり消失したりすることがなく、画像・文字等が長期間変質しない耐光性に優れた、物性の変化や沈殿物を生じない安定な水性インキ組成物を提供することである。

【解決手段】 疎水性染料の存在下でビニルモノマーを乳化重合して着色樹脂微粒子の水性分散液を調製し、該着色樹脂微粒子の水性分散液を水、水溶性有機溶媒で希釈することにより水性インキ組成物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性染料を溶解したビニルモノマーを重合性界面活性剤を用いて乳化重合して調製された着色樹脂微粒子の水性分散液を含有することからなる水性インキ組成物。

【請求項2】 疎水性染料を溶解したビニルモノマーを重合性界面活性剤を用いて乳化重合して調製された着色樹脂微粒子の水性分散液を含有することからなる水性インキ組成物であって、当該水性インキ組成物全量に対して、着色樹脂微粒子の水性分散液の含有量が3～30重量%（樹脂固形分換算）、水溶性有機溶媒の含有量が10～80重量%、水の含有量が30～90重量%である水性インキ組成物。

【請求項3】 前記着色樹脂微粒子の粒子径が0.5μm以下であることからなる請求項2記載の水性インキ組成物。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項記載のインキジェット記録装置用水性インキ組成物。

【請求項5】 請求項1～3の何れか1項記載の筆記具用水性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性インキ組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は商業的に入手できるインキジェット方式の記録装置で使用できるインキジェット記録装置用水性インキ組成物および筆記時の滲みがなく、サインペンやボールペンなどの筆記具に有用な筆記具用水性インキ組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のインキジェット記録装置用インキ組成物としては、水可溶性の酸性染料や塩基性染料などを水性媒体中に溶解し、湿潤剤、pH調製剤、防腐剤などの添加剤を加えてなるインキ組成物などが知られている。

【0003】しかしながら、これらインキ組成物は印刷部が滲んで画像が不鮮明になったり、染料が水可溶性のために記録された画像が汗や水で滲みを生じたり消失したり、また、混色により色が濁るという欠点がある。本来、水溶性染料は耐光性が劣り、印刷物を長期間保存すると画像が変質するという問題がある。また、これらインキ組成物は長期間の保存や繰り返し印刷などにより、インキの物性が変化したり沈殿物を生じたりして、ノズルの目詰まりや吐出に著しい障害を起し、印刷不良が発生するという欠点がある。

【0004】また、従来より、水性サインペン、水性ボールペンなどの筆記具に使用する水性インキの着色成分として、染料および顔料が知られている。

【0005】染料を使用したインキは、染料が水可溶性のために文字・描線が汗や水で滲んだり消失したりして筆記した文字・描線が不鮮明になる欠点があり、いわゆ

る耐水性が劣る。また、染料自体は耐光性が劣るので、文字・描線が長期間に変質するという問題がある。

【0006】一方、顔料を使用したインキは、耐水性や耐光性に関して問題はないが、長期間に顔料が凝集したり沈降したりして、ペン先の目詰まり、筆記不良などの問題が発生する。また、筆記具用インキとしては、顔料の微分散化が要求されるので、さまざまな有機顔料を分散してインキの色数を増やすことは困難な状況である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上述の従来のインキジェット記録装置用インキ組成物の欠点や問題点を解決することであり、第1にインキジェット記録に十分な濃度を有し、かつ、印刷部が滲まない鮮明な画像を与える水性インキ組成物を提供することである。また、第2に水や汗によって記録された画像が滲みを生じたり消失したりすることのない水性インキ組成物を提供することである。第3に混色によって色が濁らない水性インキ組成物を提供することである。第4に印刷物を長期間保存しても画像が変質しない耐光性に優れた水性インキ組成物を提供することである。第5に物性の変化や沈殿物を生じない安定な水性インキ組成物を提供することである。

【0008】さらに、本発明が解決しようとする課題は、上述の従来の筆記具用水性インキの欠点や問題点を解決することであり、水や汗によって文字・描線が滲んだり消失したりすることのない鮮明な文字・描線を与え、文字・描線が長期間変質しない耐光性に優れ、また、沈殿物の生じない安定な水性インキ組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく種々の検討を重ねた結果、疎水性染料を溶解したビニルモノマーを乳化重合して得られた液を用いることにより、上記課題を解決した水性インキ組成物を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明の水性インキ組成物は、疎水性染料を溶解したビニルモノマーを重合性界面活性剤を用いて乳化重合して調製された着色樹脂微粒子の水性分散液を含有することからなる。

【0011】また、本発明の水性インキ組成物は、疎水性染料を溶解したビニルモノマーを重合性界面活性剤を用いて乳化重合して調製された着色樹脂微粒子の水性分散液を含有し、インキ組成物全量に対して、着色樹脂微粒子の水性分散液の含有量が3～30重量%（樹脂固形分換算）、水溶性有機溶媒の含有量が10～80重量%、水の含有量が30～90重量%である。

【0012】前記着色樹脂微粒子の粒子径が0.5以下であるのが好ましい。また、本発明の水性インキ組成物は、インキジェット記録装置もしくは筆記具に使用され

ると、有効である。

【0013】なお、着色樹脂微粒子の水性分散液は、疎水性染料を溶解したビニルモノマーを重合性界面活性剤を用いて乳化重合して得られる着色乳化重合液である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の水性インキ組成物に係わる粒子径0.5 μ m以下の着色樹脂微粒子の水性分散液は、疎水性染料を溶解したビニルモノマーを、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素などを重合開始剤とし、または、必要ならば還元剤を併用するかたちで開始剤とし、重合性界面活性剤を用いた乳化重合によって調製される。

【0015】以上のようにして得られた着色樹脂微粒子の水性分散液（通常、樹脂固形分20～50重量%の濃厚液として得られる）をインキジェット記録装置用または筆記具用水性インキ組成物とするには、水および水溶性有機溶媒で希釈して樹脂固形分（重合体微粒子）を水性インキ組成物中3～30重量%に調製する。

【0016】本発明の水性インキ組成物に係わる着色樹脂微粒子の水性分散液は、通常、凝集したり沈殿したりすることはないが、より高度な安定性を求められるインキジェット記録装置用または筆記具用インキ組成物として用いる場合、着色樹脂微粒子の粒子径が0.5 μ m以下であることが望ましい。また、インキ組成物が細いノズルもしくはフェルトペンのような細いペン先を通過するとき、目詰まりを起こさないためにも、着色樹脂微粒子の粒子径が0.5 μ m以下であることが望ましい。

【0017】本発明の水性インキ組成物に係わる着色樹脂微粒子の水性分散液の調製に用いるビニルモノマーは特に制限されることはなく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチルなどのメタクリル酸エステル類、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどのビニルエステル類、ブタジエン、イソプレン、プロピレンなどのオレフィン類、スチレン、メチルスチレンなどのスチレン類などの疎水性モノマーの中から1種類以上が選ばれ、乳化重合に供される。また、アミノ基、カルボキシル基、スルホン基、アミド基、水酸基などの親水性官能基を有する親水性モノマーを、乳化重合を損なわない範囲内で、好ましくは50重量%以内（ビニルモノマー全量に対して）で配合してもよい。また、架橋剤として、エポキシ基、ヒドロキシメチルアミド基、イソシアネート基などの反応性架橋基を有するモノマーや2つ以上のビニル基を有する多官能性モノマーを配合してもよい。

【0018】本発明の水性インキ組成物に係わる着色樹脂微粒子の水性分散液の調製に用いられる重合性界面活

性剤は、ビニル基を有し且つ表面（界面）活性作用を有する化合物であれば、特に制限はなく、アニオン、カチオン、ノニオンのイオン性にも制限はない。例えば、旭電化工業（株）製の“アデカリアソープNE-10”、“同NE-20”、“同NE-30”、“同NE-40”、“同SE-10N”、花王（株）製の“ラテムルS-180”、“同S-180A”、“同S-120A”などが挙げられ、その中から1種類あるいは2種類以上を組み合わせ用いられる。重合性界面活性剤の使用量は、ビニルモノマーに対して0.1～50重量%が望ましい。

【0019】本発明の水性インキ組成物に係わる着色樹脂微粒子の水性分散液の調製に用いる疎水性染料は、水以外の多くの有機溶媒に溶解するモノアゾ系、アントラキノン系、金属錯塩型モノアゾ系、ジアゾ系、フタロシアニン系、トリアリルメタン系の疎水性染料が好適である。例えば、三菱化学（株）製の“DIARESIN YELLOW C”[CI Solvent Yellow 103]、“DIARESIN YELLOW A”、オリエント化学工業（株）製の“ORIENT OIL SCARLET #308”[CI Solvent Red 18]、保土谷化学工業（株）製の“AIZEN SPILON BLUE 2BNH”[CI Solvent blue 117]、“AIZEN SPILON BLUE GNH”オリエント化学工業（株）製の“VALI FAST BLACK #3840”[CI Solvent Black 27]、“VALI FAST BLACK #1802”などが挙げられる。乳化重合時の染料の配合量は、モノマー全量に対して0.2～50重量%の範囲である。

【0020】本発明の水性インキ組成物に用いる水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル1,3-ブタンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、1,2,3-ヘキサトリオール、グリセリンなどのアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどのグリセロール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテルなどのグリコールの低級アルキルエーテル、チオジエタノール、N-メチル-2

ーピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダリジノンなどが挙げられる。その含有量はインキ組成物全量に対して10~80重量%が好ましく、より好ましく10~60重量%である。

【0021】その他にも、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド類、アセトンなどのケトン類などの水溶性溶剤を混合することもできる。

【0022】また、水の含有量はインキ組成物全量に対して30~90重量%が好ましく、より好ましくは40~80重量%である。その他、必要に応じて防腐剤、pH調整剤、活性剤、潤滑剤、消泡剤、防錆剤などを適宜選択して使用することができる。

【0023】例えば、pH調整剤として、アンモニア、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリポリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなど炭酸やリン酸のアルカリ金属塩、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などがあげられる。

【0024】防腐剤もしくは防霉剤として、フェノール、ナトリウムオマジン、ペンタクロロフェノールナトリウム、1, 2-ベンズイソチアゾリン3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4 (メチルフォニル) ピリジン、安息香酸やソルビン酸やデヒドロ酢酸のアルカリ金属塩、ベンズイミダゾール系化合物などがあげられる。

【0025】潤滑剤として、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリアルキレングリコール誘導体、脂肪酸アルカリ塩、ノニオン系界面活性剤、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのフッ素系界面活性剤、ジメチルポリシロキサンなどのポリエチレングリコール付加物などのポリエーテル変性シリコンなどがあげられる。

【0026】本発明の水溶性インキ組成物に係わる着色樹脂微粒子の水溶性分散液は、重合性界面活性剤の存在下で乳化重合した乳化重合液から得られたものである。従来、界面活性剤を用いて得られたものと比較すると、水性媒体中に表面活性物質が殆ど存在しないことから、表面張力が高いものとなる(普通、 40 dyn/cm 以上)。そのため、本発明の着色樹脂微粒子の水溶性分散液をインキジェット記録装置用インキ組成物として用いたとき、印刷部が滲まない鮮明な画像を得ることが可能となると共に、画像が水や汗によって滲んだり消失したりすることのない、耐水性のある被膜を得ることが可能となる。一方、本発明の着色樹脂微粒子の水溶性分散液を筆記具用インキとして用いたとき、文字、描線は鮮明で、水や汗によって滲んだり消失したりすることがなく、ま

た耐水性のある描線被膜となる。

【0027】樹脂微粒子の着色は、予めビニルモノマー中に疎水性染料を溶解し、その後、乳化重合することによって行われ、このことによって、樹脂微粒子は鮮やかな色を呈するようになる。このようにして得られた着色樹脂微粒子の水溶性分散液をインキジェット記録装置用インキ組成物として用いたとき、印刷部が滲まない鮮明な画像が得られ、また、画像が水や汗によって滲んだり消失することもなく、混色によって色が濁ったりすることもない、優れたインキを提供することが可能となる。また、印刷物を長期間保存しても画像が変質しない耐光性に優れたインキを提供することが可能となる。また、筆記具用インキとして用いたとき文字・描線は鮮明で、水や汗によって滲んだり、消失したりすることがなく、優れたインキを提供することが可能となる。染料の使用量は、ビニルモノマー全量に対して、通常0.2~50重量%の範囲である。

【0028】本発明の水溶性インキ組成物に係わる着色樹脂微粒子は、水に対して実質的に溶解しないものである。本発明の水溶性インキ組成物においては、この着色樹脂微粒子が疎水性染料を溶解したビニルモノマーを重合性界面活性剤を用いて乳化重合して調製されることを特徴とする。

【0029】

【実施例】以下、本発明の水溶性インキ組成物をインキジェット記録装置に使用した場合について、実施例、比較例を示して本発明の水溶性インキ組成物を更に詳細に説明する。

【0030】各例における性能試験は次の方法に従った。

滲み：PPCコピー用紙に印字した文字の滲みの程度を目視により判定した。

○：滲まない

△：僅かに滲む

×：滲む

耐水性：PPCコピー用紙に印字した文字を水に1時間浸漬し、滲みの程度を目視により判定した。

○：滲まない

△：僅かに滲む

×：滲む

耐光性：PPCコピー用紙に印字した文字をフェードメーター20時間照射し、退色が認められるかを判定した。

保存安定性：インキ組成物を充填したカートリッジを50℃の恒温槽中に入れ、印字不能となるまでの日数を測定した。

【0031】粒子径、粘度、表面張力は、下記の方法で測定した。

粒子径：着色樹脂微粒子の粒子径は、レーザー散乱式粒度分布測定機(日機装(株)製、コールターカウンター、

モデルN4SD)を用いて測定した。

粘度：着色樹脂微粒子の水性分散液の粘度は、コーンプレート型回転粘度計(東京計器(株)製、ELD型)を用いて測定した、測定温度は25℃であった。

表面張力：着色樹脂微粒子の水性分散液の表面張力は、吊り板法によって測定した。測定温度は25℃であった。

【0032】実施例1

2リットルのフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用500ml分液ロートを取り付け、温水槽にセットし、蒸留水500gを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を80℃まで昇温した。一方、メタクリル酸メチル250g、メタクリル酸n-ブチル200gおよびメタクリル酸50gよりなるビニルモノマー混合物、油性赤色染料【オリエント化学工業(株)製の“ORIENT OIL SCARLET #308”】10g、蒸留水250g、および重合性界面活性剤【旭電化工業(株)製の“アデカリアソープSE-10N”】20gを混合、攪拌分散させて、更に過硫酸アンモニウム1gを溶解させた混合液を調製した。この混合液を上記分液ロートから温度80℃付近に保ったフラスコ内に攪拌下で3時間にわたって添加し、5時間目で重合を終了し、赤色樹脂微粒子の水性分散液を得た。この水性分散液に、蒸留水3000g、プロピレングリコール1000gを加えて、均一に攪拌すると、粘度2.8cp、表面張力54dyn/cmの赤色インキ組成物が得られた。赤色インキ組成物中の着色樹脂微粒子の粒子径は0.20μmであった。また、赤色インキ組成物は、耐水性、耐光性に優れた特性を有し、滲み、目詰まりのない鮮明な赤色を呈した。

【0033】実施例2

2リットルのフラスコに、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用500ml分液ロートを取り付け、温水槽にセットし、蒸留水500gを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を80℃まで昇温した。一方、スチレン200g、メタクリル酸n-ブチル200gおよびアクリル酸100gよりなるモノマー混合物、油性青色染料【保土谷化学工業(株)製の“AIZEN SPILON BLUE 2BNH”】15g、蒸留水250gおよび重合性界面活性剤【花王(株)製の“ラテムルS-180”】10gを混合、攪拌分散させ、更に過硫酸アンモニウム2gを溶解させた混合液を調製した。この混合液を上記分液ロートから温度を80℃付近に保ったフラスコ内に攪拌下で3

時間にわたって添加し、5時間目で重合を終了し、青色樹脂微粒子の水性分散液を得た。この水性分散液に、蒸留水3000g、プロピレングリコール1000gを加えて、均一に攪拌して、粘度3.2cp、表面張力52dyn/cmの青色インキ組成物を得た。青色インキ組成物中の着色樹脂微粒子の粒子径は0.24μmであった。また、青色インキ組成物は、耐水性、耐光性に優れた特性を有し、滲み、目詰まりのない鮮明な青色を呈した。

【0034】比較例1

水溶性アクリル系樹脂【ジョンソンポリマー(株)製の“JONCRYL 61J”(固形分30%)】25g、水溶性赤色染料【保土谷化学工業(株)製の“AIZEN CATHILON PINK FGH”】2g、プロピレングリコール10g、および蒸留水63gを混合し、1時間攪拌溶解することにより赤色インキ組成物を得た。

【0035】比較例2

水溶性青色染料【保土谷化学工業(株)製の“AIZEN VICTORIAPURE BLUE BOH”】1g、プロピレングリコール10g、および蒸留水89gを混合し、1時間攪拌溶解することにより青色インキ組成物を得た。

【0036】比較例3

重合性界面活性剤【旭電化工業(株)製の“アデカリアソープSE-10N”】20gを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5gの界面活性剤に変更したこと以外は、実施例1と同様の条件で赤色インキ組成物を製造した。この赤色インキ組成物は粘度3.1cp、表面張力37dyn/cmであった。インキ組成物中の着色樹脂微粒子の粒子径は0.25μmであった。

【0037】比較例4

実施例1のモノマー混合物に油性染料を溶解させずに、同様の条件で乳化重合を実施し、未着色の樹脂微粒子の水性分散液を得た。その後、この水性分散液に水溶性赤色染料【保土谷化学工業(株)製の“AIZEN CATHILON PINK FGH”】5g、蒸留水3000g、およびプロピレングリコール1000gを加えて均一に攪拌し、赤色インキ組成物を得た。

【0038】各実施例、比較例で得られた結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

表 1

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| 滲み | ○ | ○ | △ | × | △ | △ |
| 耐水性 | ○ | ○ | × | × | △ | △ |
| 耐光性 | 優 | 優 | 不可 | 不可 | 優 | 不可 |
| 保存安定性 | 180日 以上 | 180日 以上 | 180日 以上 | 180日 以上 | 180日 以上 | 45日 固化 |

【0040】以下、本発明の水性インキ組成物を筆記具に使用した場合について、実施例、比較例を示して本発明の水性インキ組成物を更に詳細に説明する。

【0041】各例における性能試験は次の方法に従った。

滲み：筆記用紙に描いた文字の滲みの程度を目視により判定した。

○：滲まない。

△：僅かに滲む。

×：滲む。

耐水性：筆記用紙に描いた文字を水に1時間浸漬し、滲みの程度を目視により判定した。

○：滲まない。

△：僅かに滲む。

×：滲む。

耐光性：筆記用紙に描いた文字をフェードメーターに20時間照射し、退色が認められるかを判定した。

保存安定性：インキ組成物を水性サインペン容器に充填し、50℃の恒温槽中に入れ、筆記不能となるまでの日数を測定した。

【0042】粒子径：着色樹脂微粒子の粒子径は、レーザー散乱式粒度分布測定機（日機装（株）製、コールターモデルN4SD）を用いて測定した。

粘度：インキ組成物の粘度は、コーンプレート型回転粘度計（東京計器（株）、ELD型）を用いて測定した。測定温度は25℃であった。

表面張力：インキ組成物の表面張力は、吊り板法によって測定した。測定温度は25℃であった。

【0043】実施例3

2リットルのフラスコに攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用500ml分液漏斗を取り付け、温水槽にセットし、蒸留水500gを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を80℃まで昇温した。一方、メタクリル酸メチル250g、スチレン200gおよびメタクリル酸50gよりなるモノマー混合物500gに、油性赤色染料〔オリエント化学工業（株）製の“ORIENT OIL SCARLET #308”〕8g、蒸留水250gおよび重合性界面活性剤〔旭電化工業（株）製の“アデカリアソープSE-

10N”〕20gを混合、攪拌分散させ、更に過硫酸アンモニウム1gを溶解させた混合液を調製した。この混合液を上記分液漏斗から温度80℃付近に保ったフラスコ内に攪拌下で3時間にわたって添加し、5時間目で重合を終了し、着色樹脂微粒子の水性分散液を得た。得られた着色樹脂微粒子の水性分散液に蒸留水3000gおよびプロピレングリコール1000gを加えて、均一に攪拌して、粘度2.8cP、表面張力54dyn/cmの赤色インキ組成物を得た。得られた赤色インキ組成物を用いたペンは、目詰まりが発生せず、筆記された文字は耐水性、耐光性に優れ、滲みのない鮮明な赤色を呈した。組成物中の着色樹脂微粒子の粒子径は0.15μmであった。

【0044】実施例4

2リットルのフラスコに攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管、モノマー投入用500ml分液漏斗を取り付け、温水槽にセットし、蒸留水500gを仕込んで、窒素ガスを導入しながら、内温を80℃まで昇温した。一方、スチレン200g、メタクリル酸n-メチル200g、アクリル酸50gおよびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル50gよりなるモノマー混合物500g、油性青色染料〔保土谷化学工業（株）製の“AZEN SPILONBLUE GNH”〕8g、蒸留水250gおよび重合性界面活性剤〔花王（株）製の“ラテムルS-180”〕10gを混合、攪拌分散させ、更に過硫酸アンモニウム2gを溶解させて混合液を調製した。この混合液を上記分液漏斗から温度80℃付近に保ったフラスコ内に攪拌下で3時間にわたって添加し、5時間目で重合を終了し、着色樹脂微粒子の水性分散液を得た。得られた着色樹脂微粒子の水性分散液に、蒸留水3000gおよびプロピレングリコール1000gを加えて、均一に攪拌して、粘度3.2cP、表面張力52dyn/cmの青色インキ組成物を得た。得られた青色インキ組成物を用いたペンは、目詰まりが発生せず、筆記された文字は耐水性、耐光性に優れ、滲みのない鮮明な青色を呈した。インキ組成物中の着色樹脂微粒子の粒子径は0.16μmであった。

【0045】比較例5

スチレン-マレイン酸樹脂〔アーコケミカル社製の“S

MA-1440H⁺ (固形分26%) 25g、水溶性赤色染料〔保土谷化学工業(株)製の“ AIZEN CATHILON PINK FGH”〕2g、プロピレングリコール20gおよび蒸留水53gを混合し、1時間攪拌溶解することにより赤色インキ組成物を得た。

【0046】比較例6

水溶性青色染料〔保土谷化学工業(株)製の“ AIZEN VICTORIAPURE BLUE BOH”〕1g、プロピレングリコール20gおよび蒸留水79gを混合し、1時間攪拌溶解することにより青色インキ組成物を得た。

【0047】比較例7

重合性界面活性剤(旭電化工業(株)製の“ アデカリアソープSE-10N”)20gを、界面活性剤〔ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5g〕に変更する以外は、

表 2

| | 実施例3 | 実施例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 滲み | ○ | ○ | △ | × | △ | △ |
| 耐水性 | ○ | ○ | × | × | △ | △ |
| 耐光性 | 優 | 優 | 不可 | 不可 | 優 | 不可 |
| 保存安定性 | 180日 以上 | 180日 以上 | 180日 以上 | 180日 以上 | 180日 以上 | 45日 筆記不能 |

【0051】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の水性インキ組成物は保存安定性に優れている。また、本発明の水性インキ組成物をインキジェット記録装置に用いて得られたインキジェット記録は、印刷部が滲まず、鮮明な画像を与え、耐水性や耐光性に優れている。本発明の水性インキ組成物を筆記具に用いて得られた筆記文字および描線は、水や汗によって滲んだり消失すること

実施例3と同様の条件で赤色インキ組成物を得た。得られたインキ組成物は、粘度3.1cP、表面張力37dyn/cmであった。インキ組成物中の着色樹脂微粒子の粒子径は0.14μmであった。

【0048】比較例8

実施例3のモノマー混合物に油溶性染料を溶解させずに、同様の条件で乳化重合を実施し、未着色の樹脂微粒子の水性分散液を得た。その後、水溶性赤色染料〔保土谷化学工業(株)製の“ AIZEN CATHILON PINK FGH”〕5g、蒸留水3000gおよびプロピレングリコール1000gを加えて、均一に攪拌し、赤色インキ組成物を得た。

【0049】各実施例、比較例で得られた結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

もなく、混色によって色が濁ったりすることもない、鮮明で、滲まない。また、筆記文字、描線を長期間放置しても変質しない耐水性や耐光性に優れたものである。

【0052】また、本発明の着色樹脂微粒子の水性分散液は、予め疎水性染料を溶解したビニルモノマーを乳化重合して得られる着色乳化重合液であるので、鮮やかな色を呈し、長期の間に顔料が凝集したり沈降したりしない。

フロントページの続き

(72)発明者 桜井 清和

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社研究開発センター内